

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/007111

International filing date: 06 April 2005 (06.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-116529
Filing date: 12 April 2004 (12.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 1 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 1 6 5 2 9

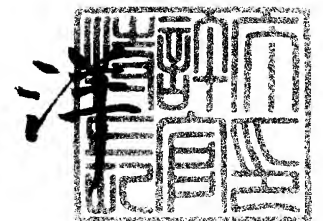
パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 1 1 6 5 2 9
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 独立行政法人科学技術振興機構
国立大学法人名古屋大学
新東工業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	P160042
【あて先】	特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】	C30B 33/00 C04B 41/80 C30B 29/28
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県春日井市高座台1丁目5番53
【氏名】	坂 公恭
【発明者】	
【住所又は居所】	福岡市東区原田4-6-19フローレスきやま2-403
【氏名】	文 元振
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県名古屋市緑区青山2丁目145番地2
【氏名】	内村 勝次
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県豊川市諏訪4丁目61番地
【氏名】	伊藤 俊朗
【特許出願人】	
【持分】	5/8
【識別番号】	503360115
【氏名又は名称】	独立行政法人科学技術振興機構
【代表者】	沖村 憲樹
【特許出願人】	
【持分】	1/8
【住所又は居所】	愛知県名古屋市千種区不老町1番
【氏名又は名称】	国立大学法人名古屋大学
【代表者】	平野 眞一
【特許出願人】	
【持分】	2/8
【識別番号】	000191009
【氏名又は名称】	新東工業株式会社
【代表者】	平山 正之
【代理人】	
【識別番号】	100110168
【弁理士】	
【氏名又は名称】	宮本 晴祝
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	066992
【納付金額】	14,000円
【その他】	国等以外の全ての者の持分の割合 7/8
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【物件名】	持分証明書 1
【援用の表示】	P 1 6 0 0 4 2

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材の耐熱衝撃性を、ビッカース硬度（HV）800以上で前記耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材の硬度と同等以下の平均粒子サイズ $5\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の表面が凸曲面の微粒子からなる噴射材を用いて、前記セラミックス製の部材の表面に均一に分布した直線状の転位組織を形成させることを特徴とする前記セラミックス製の部材の表面耐熱衝撃性の改質方法。

【請求項 2】

塑性加工を噴射圧 $0.1\sim 1.0\text{MPa}$ 、噴射速度 $20\text{m}/\text{秒}\sim 250\text{m}/\text{秒}$ 、噴射量 $50\text{g}/\text{分}\sim 800\text{g}/\text{分}$ 、噴射時間 $1\text{秒}/\text{cm}^2$ 以上 $60\text{秒}/\text{cm}^2$ 以下で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の表面耐熱衝撃性の改質方法。

【請求項 3】

耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材の表面に透過型電子顕微鏡により測定される均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1\times 10^4\sim 9\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ の範囲となる転位組織を形成することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材の表面耐熱衝撃性の改質方法。

【請求項 4】

耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材を構成する材質がアルミナ、窒化ケイ素、サイアロン、窒化アルミニウム、炭化ケイ素の少なくともいずれかからなる基材表面に均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1\times 10^4\sim 9\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ の組織を有することを特徴とする耐熱衝撃性部材。

【請求項 5】

耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材がエッチャー用ドーム、静電チャック、真空チャック、サセプター、ハンドリングアーム、ダミーウエハー、ウエハ加熱ヒーター、高温反応炉の窓、拡散炉の反応管、ウエハポート、熱電対保護管、アルミ合金溶解用ラジアントチューブ、低圧鋳造用ストーク、アルミ合金溶湯用の攪拌羽根、ダイカストマシン用スリーブ、配管部品、高温軸受、シャフトおよびタービンプレードである請求項 4 に記載の耐熱衝撃性部材。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐熱衝撃性表面改質方法とその部材

【技術分野】

【0001】

本発明は、室温～1500℃までの広温度範囲で、更に急速な加熱—冷却サイクルにおいて使用される耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材の耐熱衝撃性を改善する方法及び前記方法により得られた耐熱衝撃性部材に関する。

本明細書などにおいて、耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材とは、半導体製造装置を構成する、エッチャー用ドーム、静電チャック、真空チャック、サセプター、ハンドリングアーム、ダミーウエハー、ウエハ加熱ヒーター、高温反応炉の窓、拡散炉の反応管およびウエハポート、また、熱電対保護管、アルミ合金溶解用ラジアントチューブ、低圧鑄造用ストーク、アルミ合金溶湯用の攪拌羽根、ダイカストマシン用スリーブ、配管部品、高温軸受、シャフトおよびタービンプレードの耐熱サイクル特性、耐熱衝撃性が要求される高温構造材を指す。

【背景技術】

【0002】

半導体の製造時において、半導体ウエハーの搬送、パターン形成、CVD及びスパッタリングなどの薄膜形成、プラズマクリーニング、エッチング及びダイシング等の各工程で半導体ウエハーを固定保持する方法として静電チャックが使用されている。静電チャックは、静電チャックに電圧を印加し静電吸着力を得ることによって、静電チャックの吸着面上で半導体ウエハーを固定保持するものである。この静電チャックは、薄膜形成やプラズマクリーニング工程において、半導体ウエハーを吸着保持しながら急速に加熱冷却を受けるために、高い熱伝導性および高い耐熱衝撃性が要求される。

また、半導体ウエハーを固定保持するものとして、静電チャック以外に真空吸着力を利用した真空チャックも利用されているが、静電チャック同様、半導体ウエハーを吸着保持しながら急速に加熱冷却を受けるために、高い熱伝導性および高い耐熱衝撃性が要求される。

【0003】

その他、半導体ウエハーの表面にCVD法によってエピタキシャル成長膜を形成させる際に半導体ウエハーを載置する時に使用されるサセプターあるいは半導体の製造時において、スパッタリング処理、CVD処理、イオン注入処理及び熱拡散処理などの各種処理条件の調査、評価、検査及び汚染物質の付着防止などに使用されるダミーウエハについても、同様に多数回の熱サイクルに対する厳しい耐久性や耐熱衝撃性等が要求される。

特許文献1には、上記例示した構造部材の種類のうち、ダミーウエハに関するものでシリコン基板の肉厚を大きくすることにより形成膜厚によって生じる歪みに対する強度を向上させることが可能となることが記載されている。また、特許文献2には、SiC、Si₃N₄、AlN焼結体の少なくともいずれかからなる基材の表面に、極めて緻密でボイドのないSiC皮膜を形成することによって、耐熱サイクル特性、耐熱衝撃性（ヒートショック）に非常に優れた部材となることが記載されている。

しかしながら、生産性の向上を目標としてクリーニング時間の更なる短縮のために昇温時間を短縮する場合、上記のような従来技術には次のような問題点があった。

まず、特許文献1に記載の基材がシリコンよりなるダミーウエハは、急激な昇温によるヒートショックのために割れが発生し易くするという問題点を有していた。これに対し、特許文献2に記載のSiCを化学蒸着した部材は、耐熱サイクル特性、耐熱衝撃性がかなり向上したものであったが、最近の半導体製造工程における更なる効率化の要求に伴う、より厳しい昇温速度の要求に対しては、十分な信頼性を保証するところまでは到達していない。また、製造工程が複雑で、コストアップになっている。非特許文献1には、ショットブラストの条件に関し、ブラスト材、ブラスト圧などと強靱化特性の相関について考察されている。しかしながら、ショットブラストと透過型電子顕微鏡により測定される均一に分布した直線状の転位の転位密度及び耐熱衝撃性との関連については言及していない。

【0004】

【特許文献1】特開平4-61331号公報

【特許文献2】特開平11-278966号公報

【非特許文献1】W. Pfeiffer and T. Frey. "Shot Peening of Ceramics: Damage or Benefit", Ceramic forum international Cfi/Ber. DkG 79 No. 4, E25(2002)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、前記従来技術の問題点に鑑み、急激な昇温及び冷却によるヒートショックによっても割れが生じにくく、また、クリーニング時間を大幅に短縮し、もってシリコンウエハなどの生産性を高めること可能にする耐ヒートショック特性が改善されたセラミック材料およびセラミック材料の耐ヒートショック特性を改善する方法を提供することを課題とするものである。本発明者等はセラミック材料の耐ヒートショック特性を改善する方法を見出すべく耐熱衝撃特性が要求されるセラミック製品に対して常温ショットブラスト処理を試みたところ、ショットブラストの条件により、耐熱衝撃特性が改善される転位が形成させることを見出し、前記課題を解決することができた。前記技術を見出したことにより、急激な昇温によるヒートショックに対しても大きな機械的強度をもつ部材が設計可能となり、この技術をエレクトロニクス分野、すなわち半導体、ディスプレイ、光電送機器などの製造機器に適用することにより、前記クリーニング時間を大幅に短縮し、もってシリコンウエハなどの生産性を高めることの貢献できることを見いだした。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の第1は、(1)耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材の耐熱衝撃性を、ビッカース硬度(HV)800以上で前記耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材の硬度と同等以下の平均粒子サイズ $5\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の表面が凸曲面の微粒子からなる噴射材を用いて、前記耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材の表面に均一に分布した直線状の転位組織を形成させることを特徴とする前記耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材の表面耐熱衝撃性の改質方法である。好ましくは、(2)塑性加工を噴射圧 $0.1\sim 0.5\text{MPa}$ 、噴射速度 $20\text{m}/\text{秒}\sim 250\text{m}/\text{秒}$ 、噴射量 $50\text{g}/\text{分}\sim 800\text{g}/\text{分}$ 、噴射時間 $1\text{秒}/\text{cm}^2$ 以上 $60\text{秒}/\text{cm}^2$ 以下で行うことを特徴とする前記(1)に記載の耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材の表面耐熱衝撃性の改質方法であり、より好ましくは、(3)耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材の表面に均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1\times 10^4\sim 9\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ の範囲となる転位組織を形成することを特徴とする前記(1)または(2)に記載の耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材の表面耐熱衝撃性の改質方法。

【0007】

また、本発明の第2は、(4)耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材を構成する材質がアルミナ、窒化ケイ素、サイアロン、窒化アルミニウム、炭化ケイ素の少なくともいずれかからなる基材表面に透過型電子顕微鏡により測定される均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1\times 10^4\sim 9\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ の組織を有することを特徴とする耐熱衝撃性部材である。好ましくは、(5)耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材がエッチャー用ドーム、静電チャック、真空チャック、サセプター、ハンドリングアーム、ダミーウエハー、ウエハ加熱ヒーター、高温反応炉の窓、拡散炉の反応管およびウエハボート、また、熱電対保護管、アルミ合金溶解用ラジアントチューブ、低圧鋳造用ストーク、アルミ合金溶湯用の攪拌羽根、ダイカストマシン用スリーブ、配管部品、高温軸受、シャフト、タービンブレードなどである前記(4)に記載の耐熱衝撃性部材である。

【発明の効果】

【0008】

前記特徴を有する転位組織を形成させ処理をして得られた構造部材は、透過型電子顕微鏡で測定し $1\times 10^4\sim 9\times 10^{14}$ の転位密度で存在する組織を数十ミクロン以下で有

し、この組織により耐熱衝撃性、耐熱サイクルの特性が向上する。なお、前記組織が形成され、耐熱衝撃性を向上させることができる基材としては基本的に耐熱衝撃性の大きなセラミックスでできたものが好ましい、その中でも単結晶アルミナ（サファイヤ）、高純度アルミナ、窒化ケイ素、サイアロン、窒化アルミニウム及び炭化ケイ素が特に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

A．前記のように、基材としては耐熱衝撃性の大きなセラミックスが好ましい。耐熱衝撃性の大きなセラミックス材料中、単結晶アルミナ（サファイヤ）、高純度アルミナ、窒化ケイ素、サイアロン、窒化アルミニウム及び炭化ケイ素材料を用いてテストピースを作成して、これにショットブラスと処理を施し、透過型電子顕微鏡による測定において $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{14}$ の転位密度で存在する組織が数十ミクロン以下で有する組織に変成する。

B．本発明の技術的効果を示す、多結晶体の熱衝撃試験の実施方法について説明する。各種セラミックスのJIS試験片サイズの角辺テストピースを作製後、上記Aの構成による表面処理を施した。この角辺テストピースは、JIS法の熱衝撃試験（R1615）に基づき、耐熱衝撃性に関する試験を行った。

すなわち、所定の温度に加熱されたテストピースは水中に投下され、クラックの発生の有無が調査された。この操作を、この熱衝撃によりテストピースにクラックが入るまで徐々に加熱温度を高めて繰り返し行う。テストピースには、表面に近い部分と内部との冷却速度の違いによって熱応力が発生し、この応力がテストピースの引張強度よりも大きい引張応力になるとクラックを生じる。

なお、前記の熱衝撃試験条件は、（1）テストピースサイズ： $3 \times 4 \times 40$ mm、（2）テストピース温度： $150^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 、（3）水中温度： 20°C とした。

ブラスト材の材質、噴射圧、噴射量、処理時間などは、請求項1及び2に記載の条件の中で実験的に決定しうる。噴射圧の特に好ましい条件は $0.1 \sim 0.5$ Mpaである。

【0010】

以下本発明を実施例によって更に詳細に説明する。これは本発明の有用性を更に明確にすることを意図するものであって、本発明を限定するものではない。

測定機器；

（1）転位密度およびその組織：TEM観察用の薄膜試料は集束イオンビーム装置（Hitachi F-2000）で作製し、透過型電子顕微鏡（TEM）、日本電子（株）製JEO-200CX（加速電圧 200 kV）により組織観察を行った。転位密度は、単位体積あたりの転位の長さを求めることによって得られ、具体的には、（1）薄膜試料の厚さを測定、（2）転位密度を測定する場所のTEM観察像を得る、（3）TEM観察像から単位面積に含まれる転位の長さを測定する、という過程を経て転位密度を測定した。

（2）熱衝撃試験：JIS R1615 による。

【実施例1】

【0011】

表1に高純度アルミナ（アルミナ 99.5% ）（試料No. 1）、高純度アルミナ（アルミナ 99.99% ）（試料No. 2）、窒化ケイ素（試料No. 3）、サイアロン（試料No. 4）、窒化アルミニウム（試料No. 5）及び炭化ケイ素材料（試料No. 6）における熱衝撃試験（JIS R1615）結果を示す。

【0012】

【表 1】

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さ Ra μm		転位密度 $/\text{cm}^2$	耐熱衝撃温度 $^{\circ}\text{C}$		耐熱衝撃 温度の 改善率	耐熱サイクル特性	
	材質	硬さ HV	曲げ 強度 MPa	材質	サイズ μm	硬度 HV	噴射 圧 MPa	噴射 量 g/min	噴射 速度 m/s	噴射 時間 sec/cm^2	処理前	処理後		比較例	実施例		比較例	実施例
1	アルミナ (99.5%)	1600	360	ムライト	100	1020	0.25	400	50	6	0.130	0.159	2.3×10^{12}	200	400	2.00	10	0
2	アルミナ (99.99%)	1700	400	ジルコニア	50	1380	0.25	600	60	4	0.089	0.102	6.1×10^{12}	200	400	2.00	10	0
3	窒化珪素	1370	1115	ジルコニア	50	1380	0.35	600	70	6	0.033	0.040	5.8×10^{13}	700	950	1.36	2	0
4	サイアロン	1630	1050	ジルコニア	50	1380	0.35	600	70	10	0.113	0.149	4.9×10^{13}	650	950	1.46	2	0
5	窒化アルミニウム	1060	390	ジルコン	200	810	0.15	400	30	4	0.161	0.172	7.7×10^{11}	300	500	1.66	6	0
6	炭化ケイ素	2700	610	アルミナ	100	1500	0.35	400	60	4	0.247	0.331	8.3×10^{12}	400	600	1.50	4	0

【0013】

表1から明らかなように未処理のもの（比較例の欄）に比較して、耐熱衝撃性が、アル

ミナでは400℃、窒化ケイ素及びサイアロンでは950℃、窒化アルミニウムでは500℃、炭化珪素では600℃の温度差においても耐久性があるように改善されている。

【実施例2】

【0014】

実施例1のテストピースの熱サイクル試験による耐熱衝撃特性；

実施例1で用いたのと同じ試験片それぞれ10個を赤外線加熱炉にて常温から1200℃まで10分間で昇温し、15分間保持後、常温に戻すサイクルを50回繰り返し、各焼結体表面のクラックの発生状況を観察した。その結果も表1に示す。なお、熱サイクル特性の欄に記載している数値は、焼結体にクラックが観察された試験片の個数を示す。

【0015】

表1から明らかなように、本発明の処理品はいずれもクラックが観察できなかったのに対して、未処理品はいずれもクラックが観察された。以上から、本発明の有効性が確認できた。

【実施例3】

【0016】

単結晶アルミナの耐熱衝撃試験；

表2に示す条件でブラスト処理して得られた単結晶アルミナ試験片（形状10×10×1t mm）にビッカース硬度計の圧痕を導入し、300℃、500℃、700℃に10分間、加熱保持した後、水中（20℃）に投下し、5分間放置した。その後、上記試験片の圧痕のき裂長さを計測し、転位を導入した試験片と導入しない試験片のクラックの発生状況を観察した。その結果を図1に示す。未処理のものと比較し、き裂の進展は700℃でもき裂進展は認められず、優れた効果が認められた。

【0017】

【表 2】

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さRa μm		転位 密度 $/\text{cm}^2$
	材質	硬さ HV	曲げ 強度 MPa	材質	サイズ μm	硬度 HV	噴射圧 MPa	噴射量 g/min	噴射 速度m/ s	噴射 時間 sec/cm^2	処理前	処理後	
比較例	単結晶 アルミナ	1630	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例	単結晶 アルミナ	1630	—	ムライト	100	1020	0.45	80	85	12	0.016	0.059	1.6×10^{12}

【産業上の利用可能性】

【0018】

本発明は急加熱－急冷のサイクルがある工程で使用される、例えばエッチャー用ドーム、

静電チャック、真空チャック、サセプター、ハンドリングアーム、ダミーウエハー、ウエハ加熱ヒーター、高温反応炉の窓、拡散炉の反応管およびウエハポート、また、熱電対保護管、アルミ合金溶解用ラジアントチューブ、低圧鋳造用ストーク、アルミ合金溶湯用の攪拌羽根、ダイカストマシン用スリーブ、配管部品、高温軸受、シャフト、タービンブレードなどの耐熱衝撃性の改善などに利用できる。

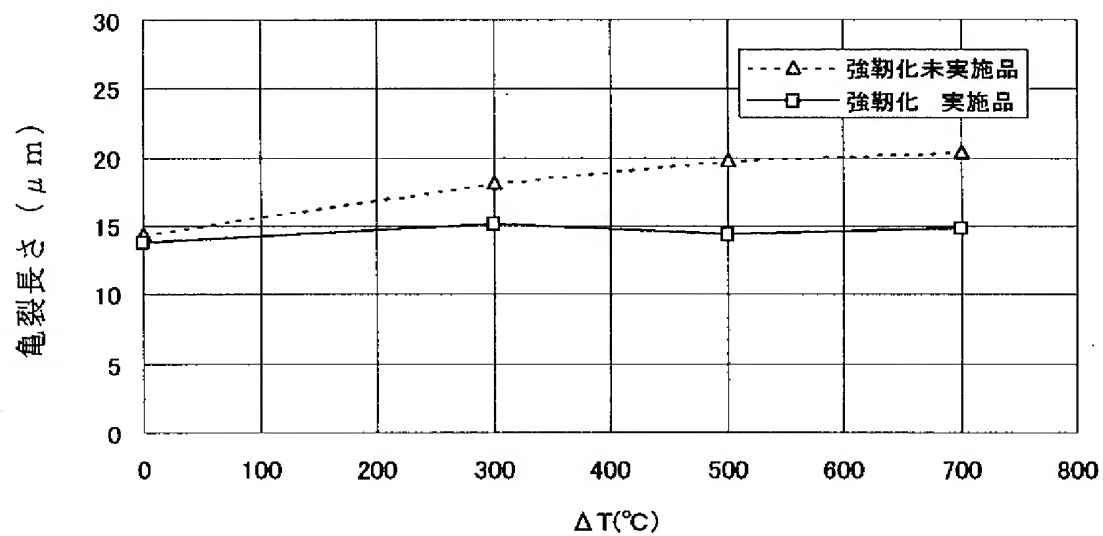
【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 9 】

【図 1】 実施例 3 のアルミナ試験片の熱衝撃温度差特性を温度差と亀裂の進展（長さ）の相関でしめす

【書類名】 図面

【図 1】



熱衝撃温度差と亀裂長さ(単結晶アルミナ)

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 セラミックス製品の耐熱衝撃性の改善方法の提供

【構成】 耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材の耐熱衝撃性を、ピッカース硬度（HV）800以上で前記耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材の硬度と同等以下の平均粒子サイズ $5\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の表面が凸曲面の微粒子からなる噴射材を用いて、前記耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材の表面に均一に分布した直線状の転位組織を形成させることを特徴とする前記耐熱衝撃性が要求されるセラミック製の部材の表面耐熱衝撃性の改質方法。

【選択図】 図1

【書類名】	手続補正書
【提出日】	平成16年 6月15日
【あて先】	特許庁長官 今井 康夫 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2004-116529
【補正をする者】	
【識別番号】	503360115
【氏名又は名称】	独立行政法人科学技術振興機構
【補正をする者】	
【識別番号】	504139662
【氏名又は名称】	国立大学法人名古屋大学
【補正をする者】	
【識別番号】	000191009
【氏名又は名称】	新東工業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100110168
【弁理士】	
【氏名又は名称】	宮本 晴祝
【発送番号】	051760
【手続補正1】	
【補正対象書類名】	特許願
【補正対象項目名】	提出物件の目録
【補正方法】	追加
【補正の内容】	
【提出物件の目録】	
【物件名】	持分証明書 1

持 分 証 明 書

【添付書類】



平成16年 6月 4日

事件の表示： 特願2004-116529

発明の名称： 耐熱衝撃性表面改質方法とその部材

整理番号： P160042

上記発明の特許を受ける権利の持分を、国立大学法人名古屋大学（1／8）、
新東工業株式会社（2／8）、独立行政法人科学技術振興機構（5／8）と定め
たことに相違ありません。

埼玉県川口市本町四丁目1番8号

独立行政法人科学技術振興機構

理 事 長 沖 村 憲 樹



愛知県名古屋市中村区名駅三丁目28番12号

新東工業株式会社

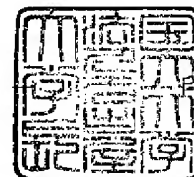
代表取締役社長 平 山 正 之



愛知県名古屋市千種区不老町1番

国立大学法人名古屋大学

学 長 平 野 眞



出願人履歴

5 0 3 3 6 0 1 1 5

20040401

名称変更

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

独立行政法人科学技術振興機構

0 0 0 1 9 1 0 0 9

20010510

住所変更

愛知県名古屋市中村区名駅三丁目2番12号

新東工業株式会社

5 0 4 1 3 9 6 6 2

20040407

新規登録

愛知県名古屋市千種区不老町1番

国立大学法人名古屋大学